

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/091421 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 6/16 (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7F Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003473
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-084041 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP  
特願2004-084881 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月 正珠 (OHT-SUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 堀川 泰郎 (HORIKAWA, Yasuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 江口 眞一 (EGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADDITIVE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE OF BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR BATTERY AND BATTERY LOADED WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 電池の非水電解液用添加剤、電池用非水電解液及び非水電解液電池

(57) Abstract: An additive for nonaqueous electrolyte of battery that has a satisfactorily high boiling point and hence is not vaporized at high-temperature use, and that at emergency such as short circuiting, satisfactorily ensures the safety of electrolyte, and that is capable of imparting excellent low-temperature performance. In particular, there is provided an additive for nonaqueous electrolyte of battery, comprising a phosphazene compound represented by the formula  $(NPX_2)_n$  (wherein each of  $X'$  s independently represents a halogen atom; and  $n$  is an integer of 3 to 15) and containing at least two kinds of halogen elements.

(57) 要約: 本発明は、沸点が十分に高く、高温使用時に気化することなく、短絡等の非常時においても電解液の安全性を十分に確保でき、更には、優れた低温特性を付与することが可能な電池の非水電解液用添加剤に関し、より詳しくは、式:  $(NPX_2)_n$  (式中、 $X$  はそれぞれ独立してハロゲン元素であり、 $n$  は 3 ~ 15 の整数である) で表され、且つ少なくとも 2 種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなる電池の非水電解液用添加剤に関するものである。

WO 2005/091421 A1

## 明 細 書

電池の非水電解液用添加剤、電池用非水電解液及び非水電解液電池  
技術分野

[0001] 本発明は、電池の非水電解液用添加剤、該添加剤を含む電池用非水電解液及びそれを備えた非水電解液電池に関し、特に安全性及び低温特性に優れた非水電解液電池に関するものである。

## 背景技術

[0002] 近年、電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として、又は小型電子機器の電源として、軽量且つ長寿命で、高エネルギー密度の電池が求められている。これに対し、リチウムを負極活物質とする非水電解液電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、エネルギー密度の高い電池の一つとして知られており、1次電池・2次電池を問わず多くの種類のものが活発に研究され、一部が実用化し市場に供給されている。例えば、非水電解液1次電池は、カメラ、電子ウォッチ及び各種メモリーバックアップ用電源として用いられている。また、非水電解液2次電池は、ノート型パソコン及び携帯電話等の駆動電源として用いられており、更には、電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として用いることが検討されている。

[0003] これらの非水電解液電池においては、負極活物質のリチウムが水及びアルコール等の活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、該電池に使用される電解液は、エステル化合物及びエーテル化合物等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

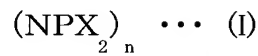
[0004] しかしながら、上記非プロトン性有機溶媒は、負極活物質のリチウムとの反応性が低いものの、例えば、電池の短絡時等到大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火を引き起こしたり、短絡時に生じる火花が引火する等の危険性が高かった。

[0005] これに対して、非水電解液にホスファゼン化合物を添加して、非水電解液に不燃性、難燃性又は自己消火性を付与して、短絡等の非常時に電池が発火・引火する危

陰性を大幅に低減した非水電解液電池が開発されている。また、かかるホスファゼン化合物の中でも、環状で且つ分子中の各リン元素に2つのフッ素が結合したホスファゼン化合物は、リン元素に有機基が結合したホスファゼン化合物よりも非常に粘度が低いため、該ホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、非水電解液が低粘度化して、常温における電池の放電特性と共に、低温使用時の放電特性を改善できることが知られている(国際公開第02/21631号パンフレット及び国際公開第03/041197号パンフレット参照)。

### 発明の開示

- [0006] しかしながら、環状で且つ分子中の各リン元素に2つのフッ素が結合したホスファゼン化合物は、沸点が低いため、高温使用時に該ホスファゼン化合物が気化する可能性があった。また、短絡等の非常時に電池の温度が上昇する際に、該ホスファゼン化合物は、非プロトン性有機溶媒よりも先に気化するため、残存する非プロトン性有機溶媒が単独で気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こったり、短絡時に生じた火花が残存する非プロトン性有機溶媒に引火する等の危険性があった。
- [0007] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、沸点が十分に高く、高温使用時に気化することなく、短絡等の非常時においても電解液の安全性を十分に確保でき、更には、優れた低温特性を付与することが可能な電池の非水電解液用添加剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる添加剤を含む電池用非水電解液と、該非水電解液を備え、安全性及び低温特性に優れた非水電解液電池を提供することにある。
- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造の環状ホスファゼン化合物が、十分に高い沸点と、十分に低い凝固点と、非常に高い酸素指数とを有しており、該ホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、電池の高温使用時にホスファゼン化合物が気化することなく、短絡等の非常時においても非水電解液の安全性を十分に確保でき、更には、電池の低温特性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0009] 即ち、本発明の電池の非水電解液用添加剤は、下記式(I):



(式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、nは3～15の整数である)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなることを特徴とする。

- [0010] 本発明の電池の非水電解液用添加剤の好適例においては、前記ホスファゼン化合物がフッ素と塩素とを含む。ここで、該ホスファゼン化合物は、上記式(I)中のXがそれぞれ独立してフッ素又は塩素であるのが更に好ましい。
- [0011] 本発明の電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)中のnが3～5である。この場合、ホスファゼン化合物の粘度が十分に低いため、非水電解液の粘度を上昇させることが無く、電池の放電特性及び充電特性を十分に確保することができる。
- [0012] 本発明の電池の非水電解液用添加剤は、前記式(I)中のnが3で、6つのXのうち1～3つが塩素で残りがフッ素であるホスファゼン化合物及び／又は前記式(I)中のnが4で、8つのXのうち1～5つが塩素で残りがフッ素であるホスファゼン化合物からなるのが更に好ましい。また、該ホスファゼン化合物が分子中に2つ以上の塩素原子を含み、各塩素原子がそれぞれ異なるリン原子に結合しているのがより一層好ましい。この場合、ホスファゼン化合物の凝固点が特に低いので、電池の低温特性を大幅に改善することができる。
- [0013] 本発明の電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記ホスファゼン化合物の凝固点が-5℃以下である。この場合も、ホスファゼン化合物の凝固点が十分に低いので、電池の低温特性を大幅に改善することができる。
- [0014] また、本発明の電池用非水電解液は、上記電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする。
- [0015] 本発明の電池用非水電解液の好適例においては、前記非プロトン性有機溶媒と前記電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下である。この場合、非常時における非水電解液の安全性を十分に改善することができる。
- [0016] 更に、本発明の非水電解液電池は、上記電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えることを特徴とし、安全性及び低温特性に特に優れる。

[0017] 本発明によれば、特定構造の環状ホスファゼン化合物からなり、高温使用時に気化することが無く、短絡等の非常時においても非水電解液の安全性を十分に確保でき、更には、電池の低温特性を大幅に改善できる電池の非水電解液用添加剤を提供することができる。また、かかる添加剤を含み、安全性が十分に高く、電池の低温特性を大幅に改善可能な電池用非水電解液を提供することができる。更に、該電池用非水電解液を備え、安全性及び低温特性に優れた非水電解液電池を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下に、本発明を詳細に説明する。

#### <電池の非水電解液用添加剤>

本発明の電池の非水電解液用添加剤は、上記式(I)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含む環状ホスファゼン化合物からなることを特徴とする。該ホスファゼン化合物は、十分に高い沸点を有するため、高温使用時において気化することが無く、本発明の添加剤を含む非水電解液を備えた電池は、高温使用時にも膨れる等の懸念がない。また、該ホスファゼン化合物は、十分に低い凝固点を有するため、低温においても液体として存在し、該ホスファゼンを電池の非水電解液に添加することで、電池の低温特性を改善することができる。更に、該ホスファゼン化合物は、非常に高い酸素指数を有し、電池の非常時に窒素ガス及び／又はリン酸エステル等を発生して、非水電解液を不燃性、難燃性又は自己消火性にし、電池の発火等の危険性を大幅に低減する作用を有する。

[0019] 本発明の電池の非水電解液用添加剤を構成するホスファゼン化合物は、上記式(I)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含む。式(I)において、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられ、これらの中でも、フッ素及び塩素が好ましい。また、上記ホスファゼン化合物は、少なくともフッ素と塩素とを含み、且つ総てのXがフッ素又は塩素であるのが好ましい。なお、ハロゲン元素を含む化合物を用いると、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、上記ホスファゼン化合物は、非水電解液中で安定である。

[0020] また、式(I)において、nは3～15の整数であり、3～5であるのが好ましい。nが5を超

えると、ホスファゼン化合物の粘度が高くなるため、非水電解液の粘度が上昇し、電池の内部抵抗が上昇したり、電解液の導電率が低下して、電池の放電特性及び充電特性が低下する傾向がある。ここで、上記ホスファゼン化合物の25℃における粘度としては、電池の放電特性及び充電特性を十分に確保する観点から、10mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以下が更に好ましい。なお、本発明において、粘度は、粘度測定計[R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製]を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間ずつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際に測定した値である。

[0021] 上記ホスファゼン化合物は、限界酸素指数が30以上であるのが好ましく、40以上であるのが更に好ましい。限界酸素指数が40以上のホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、電解液の発火・引火の危険性を大幅に低減することができる。ここで、限界酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積%で表される最低酸素濃度の値をいい、限界酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。

[0022] 上記ホスファゼン化合物は、凝固点が-5℃以下であるのが好ましく、-20℃以下であるのが更に好ましく、-30℃以下であるのがより一層好ましい。凝固点が-5℃以下のホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、電池の低温特性を確実に向上させることができ、また、かかるホスファゼン化合物を非水電解液に添加してなる非水電解液電池は、低温特性が優れるため、移動用(HEV用)電池として特に好適である。

[0023] 上記ホスファゼン化合物の中でも、凝固点の低さの観点から、式(I)中のnが3で、6つのXのうち1～3つが塩素で残りがフッ素であるもの、並びに式(I)中のnが4で、8つのXのうち1～5つが塩素で残りがフッ素であるものが特に好ましい。なお、式(I)中のXがフッ素又は塩素であるホスファゼン化合物の凝固点を、沸点及び酸素指数と共に表1に示す。

[0024]

表1

nの値	全X中の 塩素数	全X中の フッ素数	沸点 (°C)	凝固点 (°C)	酸素指数 (体積%)
3	0	6	52	28	41.2
3	1	5	82	-30	60.9
3	2	4	115	-46	62.3
3	3	3	150	-35	62.8
3	4	2	182	18	64.4
4	0	8	80	30	64.3
4	1	7	117	-6	62.1
4	2	6	147	-22	63.8
4	3	5	178	-29	64.1
4	4	4	205	-23	65.1
4	5	3	232	-11	66.2

[0025] 表1からも明らかなように、式(I)中のXがフッ素又は塩素であるホスファゼン化合物においては、塩素数の増加(分子量の増加)に従って沸点が上昇するものの、凝固点は特定の塩素数範囲で最小となり、nが3の場合は、塩素数1〜3の範囲が特に好適で、nが4の場合は、塩素数1〜5の範囲が好適で、塩素数2〜4の範囲が特に好適である。

[0026] 上記ホスファゼン化合物は、例えば、式(I)中のXが総て塩素である市販のホスファゼン化合物を出発物質として、総ての塩素をフッ素化剤によりフッ素化した後、目的とする塩素置換部位にアルコキシ基やアミン基等を導入した後、HClやホスゲン等の塩素化剤により再び塩素化を行う方法や、使用する式(I)中のXが総て塩素である市販のホスファゼン化合物に対して導入するフッ素の当量を計算した上で、必要量のフッ素化剤を添加する方法等で合成することができる。なお、上記ホスファゼン化合物は、1種単独で用いても、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0027] <電池用非水電解液>

本発明の電池用非水電解液は、上述した電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする。

[0028] 本発明の電池用非水電解液に用いる非プロトン性有機溶媒としては、特に制限は

ないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が好ましい。具体的には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルフォルメート(MF)等が好適に挙げられる。これらの中でも、1次電池の非水電解液用の非プロトン性有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が更に好ましい。また、2次電池の非水電解液用の非プロトン性有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が更に好ましい。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa・s(10cP)以下が好ましく、5mPa・s(5cP)以下が更に好ましい。

[0029] 本発明の電池用非水電解液においては、上記非プロトン性有機溶媒と上記電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下であるのが好ましい。より具体的には、本発明の電池用非水電解液は、一種以上の非プロトン性有機溶媒と支持塩とを含有し、更に、それぞれの前記非プロトン性有機溶媒に対して、該非プロトン性有機溶媒との沸点の差が25℃以下で且つ上記式(I)で表され少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物をそれぞれ含有するのが好ましい。

[0030] 上記ホスファゼン化合物は、上述のように、電池の発火等の危険性を低減する作用を有するが、非プロトン性有機溶媒を含む非水電解液が、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物を含まない場合、気相及び液相のいずれかにおいて非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物とが共存しない温度範囲が広いと、電



池の温度が異常に上昇した際に、気化した非プロトン性有機溶媒又は電池内に残存した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができない。これに対し、非水電解液が、非プロトン性有機溶媒と共に、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物を含む場合、電池の温度が異常に上昇した際に、非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物が近い温度で気化するため、非プロトン性有機溶媒が液体として存在する場合及び気体として存在する場合のいずれにおいても、非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物が共存し、その結果、非水電解液の発火・引火の危険性が大幅に低減される。

[0031] また、例えば、非水電解液が、低沸点の非プロトン性有機溶媒と高沸点の非プロトン性有機溶媒とを含む場合、低沸点の非プロトン性有機溶媒が気化する温度の近傍で、それに対応するホスファゼン化合物が気化するため、気化した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができる。また、低沸点の非プロトン性有機溶媒と該低沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物が気化した後も、高沸点の非プロトン性有機溶媒と共に該高沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物が電解液中に存在するため、残存する非水電解液の発火・引火の危険性を低減することもできる。

[0032] 本発明の電池用非水電解液においては、使用する非プロトン性有機溶媒に応じて、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物(添加剤)を適宜選択して用いるのが好ましい。ここで、上記式(I)で表され少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物は、分子中の塩素数や、nの値によって、広範囲の沸点を採り得るため、ホスファゼン化合物の分子構造を適宜選択することで、非水電解液の短絡等の非常時における危険性を大幅に低減することができる。

[0033] 本発明の電池用非水電解液に用いる支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩が好ましい。該支持塩としては、特に制限はないが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 及び $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これら支持塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 本発明の電池用非水電解液中の支持塩の濃度としては、0.2〜1.5mol/L(M)が好ま

しく、0.5—1mol/L(M)が更に好ましい。支持塩の濃度が0.2mol/L(M)未満では、電解液の導電性を十分に確保することができず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがあり、1.5mol/L(M)を超えると、電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの移動度を十分に確保できないため、前述と同様に電解液の導電性を十分に確保できず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがある。

[0035] 本発明の電池用非水電解液における上記ホスファゼン化合物の含有量(即ち、添加剤の含有量)は、電解液の安全性を向上させる観点から、1体積%以上が好ましく、5体積%以上が更に好ましく、また、電池の低温特性を向上させる観点から、10体積%以上が好ましく、15体積%以上が更に好ましい。

[0036] <非水電解液電池>

本発明の非水電解液電池は、上述の電池用非水電解液と、正極と、負極とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。なお、本発明の非水電解液電池は、1次電池であっても2次電池であってもよい。

[0037] 本発明の非水電解液電池の正極活物質は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非水電解液1次電池の正極活物質としては、フッ化黒鉛 $[(CF)_x]_n$ 、 $MnO_2$ (電気化学合成であっても化学合成であってもよい)、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $Ag_2CrO_4$ 、 $CuO$ 、 $CuS$ 、 $FeS_2$ 、 $SO_2$ 、 $SOCl_2$ 、 $TiS_2$ 等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には放電電位が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $MnO_2$ 、フッ化黒鉛が好ましい。一方、非水電解液2次電池の正極活物質としては、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$ 、 $MnO_3$ 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{1-x-y}O_2$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ )、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これら正極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用

してもよい。

- [0038] 本発明の非水電解液電池の負極活物質は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非水電解液1次電池の負極活物質としては、リチウム金属自体の他、リチウム合金等が挙げられる。リチウムと合金をつくる金属としては、Sn、Pb、Al、Au、Pt、In、Zn、Cd、Ag、Mg、Si等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点からAl、Zn、Mg、Si、Snが好ましい。一方、非水電解液2次電池の負極活物質としては、リチウム金属自体、リチウムとAl、In、Pb、Zn又はSi等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高く、電解液の濡れ性に優れる点で、黒鉛等の炭素材料が好ましく、黒鉛が特に好ましい。ここで、黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等、広くは易黒鉛化カーボンや難黒鉛化カーボンが挙げられる。これら負極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0039] 上記正極及び負極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等が挙げられる。これらの添加剤は、従来と同様の配合割合で用いることができる。
- [0040] また、上記正極及び負極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。
- [0041] 本発明の非水電解液電池に使用する他の部材としては、非水電解液電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、且つ電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20〜50  $\mu$ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム

が特に好適である。本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

- [0042] 以上に説明した本発明の非水電解液電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極でセパレーターを挟む等して、非水電解液電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、シート状の負極を重ね合わせて巻き上げる等して、非水電解液電池を作製することができる。

[0043] <実施例>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0044] <ホスファゼン化合物の合成>

(合成例1)

溶媒としてのニトロベンゼン中で $(\text{NPCl}_2)_3$ とフッ化ナトリウムとを混合し、減圧下(15kPa)で、室温から徐々に140℃まで約一時間かけて昇温し、揮発してくる留分を生成物として得た。

- [0045] 得られた生成物をGC-MSで分析したところ、式(I)中のnが3であって、6つのXの総てがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が52℃で、凝固点が28℃で、25℃における粘度が0.8mPa・s)と、式(I)中のnが3であって、6つのXのうち1つが塩素、5つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が82℃で、凝固点が-30℃で、25℃における粘度が0.8mPa・s)と、式(I)中のnが3であって、6つのXのうち2つが塩素、4つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が115℃で、凝固点が-46℃で、25℃における粘度が1.1mPa・s)と、式(I)中のnが3であって、6つのXのうち3つが塩素、3つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が150℃で、凝固点が-35℃で、25℃における粘度が1.3mPa・s)との混合物であることを確認した。また、該混合物をそれぞれ蒸留により分離して、4種の純粋な環状ホスファゼン化合物を得た。

[0046] (合成例2)

溶媒としてのニトロベンゼン中で(NPCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>とフッ化亜硫酸カリウムとを混合し、減圧下(1kPa)で、室温から徐々に180℃まで約一時間かけて昇温し、揮発してくる留分を生成物として得た。

[0047] 得られた生成物をGC-MSで分析したところ、式(I)中のnが4であって、8つのXの総てがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が80℃で、凝固点が30℃で、25℃における粘度が0.8mPa・s)と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち1つが塩素、7つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が117℃で、凝固点が-6℃で、25℃における粘度が1.2mPa・s)と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち2つが塩素、6つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が147℃で、凝固点が-22℃で、25℃における粘度が1.5mPa・s)と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち3つが塩素、5つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が178℃で、凝固点が-29℃で、25℃における粘度が1.9mPa・s)と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち4つが塩素、4つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が205℃で、凝固点が-23℃で、25℃における粘度が2.3mPa・s)と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち5つが塩素、3つがフッ素の環状ホスファゼン化合物(沸点が232℃で、凝固点が-11℃で、25℃における粘度が2.8mPa・s)との混合物であることを確認した。また、該混合物をそれぞれ蒸留により分離して、6種の純粋な環状ホスファゼン化合物を得た。

[0048] <1次電池用非水電解液の作製>

次に、表2に示す配合の混合溶液(非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物とからなる)を作製し、該混合溶液にLiBF<sub>4</sub>(支持塩)を0.75mol/L(M)の濃度で溶解させて非水電解液を調製した。得られた非水電解液の安全性及び限界酸素指数を下記の方法で測定・評価した。結果を表2に示す。

[0049] (1)電解液の安全性

UL(アンダーライティングラボラトリー)規格のUL94HB法をアレンジした方法で、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動から非水電解液の安全性を評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに上記電解液1.0mLを染み込ませて、127mm×12.7mmの試験片を作製して行った。ここで、試験炎が試験

片に着火しない場合(燃焼長:0mm)を「不燃性」、着火した炎が25mmラインまで到達せず且つ落下物にも着火が認められない場合を「難燃性」、着火した炎が25〜100mmラインで消火し且つ落下物にも着火が認められない場合を「自己消火性」、着火した炎が100mmラインを超えた場合を「燃焼性」と評価した。

[0050] (2) 電解液の限界酸素指数

JIS K 7201に準じて、電解液の限界酸素指数を測定した。具体的には、上記電解液の安全性の試験と同様にして試験片を作製し、該試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒(内径75mm、高さ450mm、直径4mmのガラス粒を底部から100±5mmの厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの)の上端部から100mm以上の距離に位置するように取り付け、次に、燃焼円筒に酸素(JIS K 1101又はこれと同等以上のもの)及び窒素(JIS K 1107の2級又はこれと同等以上のもの)を流し、試験片を所定の条件下で点火し(熱源はJIS K 2240の1種1号)、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は11.4L/minである。この試験を3回行い、その平均値を表2に示す。なお、酸素指数とは、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願では、試験片が3分以上継続して燃焼するか、着火後の燃焼長さが50mm以上燃えるのに必要な最低の酸素流量とそのときの窒素流量から、下記の式:

限界酸素指数 = (酸素流量) / [(酸素流量) + (窒素流量)] × 100 (体積%)  
に従って限界酸素指数を算出した。

[0051] <非水電解液1次電池の作製>

次に、 $\text{MnO}_2$  (正極活物質)と、アセチレンブラック(導電剤)と、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)とを8:1:1の割合(質量比)で混合・混練した後、該混練物を厚さ25  $\mu\text{m}$ のニッケル箔(集電体)に圧着・ペレット化し、更に加熱乾燥(100〜120℃)して、厚さ500  $\mu\text{m}$ の正極ペレットを作製した。得られた正極ペレットを $\phi$  16mmに打ち抜いたものを正極とし、リチウム箔(厚み0.5mm)を $\phi$  16mmに打ち抜いたものを負極とし、セルロースセパレーター[日本高度紙工業社製TF4030]を介して上記正負極を対座させ、上記電解液を注入して封口し、CR2016型の非水電解液1次電池(リチウム1次電池)を作製した。得られた電池の低温特性を下記の方法で試験した。結果を表2に

示す。

[0052] (3) 非水電解液1次電池の低温特性

25℃と-40℃の環境下のそれぞれで、下限電圧1.5Vで、0.2C放電を行い、放電容量を測定した。25℃における放電容量と、-40℃における放電容量とから、下記の式：

$$\text{放電容量残存率} = \text{放電容量}(-40^\circ\text{C}) / \text{放電容量}(25^\circ\text{C}) \times 100(\%)$$

に従って放電容量残存率を算出し、電池の低温特性の指標とした。

[0053] なお、表2中、PCはプロピレンカーボネート(沸点242℃)を、DMEは1,2-ジメトキシエタン(沸点84℃)を、GBLはγ-ブチロラクトン(沸点204℃)を示す。また、ホスファゼンAは、式(I)において、nが3であって、6つのXのうち1つが塩素、5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:0.8mPa・s、沸点82℃)であり、ホスファゼンBは、式(I)において、nが3であって、6つのXのうち2つが塩素、4つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:1.1mPa・s、沸点115℃)であり、ホスファゼンCは、式(I)において、nが3であって、6つのXのうち3つが塩素、3つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:1.3mPa・s、沸点150℃)であり、ホスファゼンDは、式(I)において、nが4であって、8つのXのうち1つが塩素、7つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:1.2mPa・s、沸点117℃)であり、ホスファゼンEは、式(I)において、nが4であって、8つのXのうち2つが塩素、6つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:1.5mPa・s、沸点147℃)であり、ホスファゼンFは、式(I)において、nが4であって、8つのXのうち3つが塩素、5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:1.9mPa・s、沸点178℃)であり、ホスファゼンGは、式(I)において、nが4であって、8つのXのうち4つが塩素、4つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:2.3mPa・s、沸点205℃)であり、ホスファゼンHは、式(I)において、nが4であって、8つのXのうち5つが塩素、3つがフッ素である環状ホスファゼン化合物(25℃における粘度:2.8mPa・s、沸点232℃)である。

[0054]

表2

	非プロトン性有機溶媒			ホスファゼン化合物(添加剤)			電解液の 安全性	電解液の限 界酸素指数 (体積%)	低温特性	
	溶媒種	配合量 (体積%)	沸点 (°C)	種類	配合量 (体積%)	沸点 (°C)			放電容量	残存率 (%)
実施例1	PC	50	242	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.2	86.5	
	DME	40	84							
実施例2	PC	50	242	ホスファゼンB	10	115	不燃性	25.8	84.6	
	DME	40	84							
実施例3	PC	50	242	ホスファゼンC	10	150	不燃性	25.8	83.8	
	DME	40	84							
実施例4	PC	50	242	ホスファゼンD	10	117	不燃性	26.2	84.9	
	DME	40	84							
実施例5	PC	50	242	ホスファゼンE	10	147	不燃性	25.8	83.2	
	DME	40	84							
実施例6	PC	50	242	ホスファゼンF	10	178	不燃性	25.0	85.1	
	DME	40	84							
実施例7	PC	50	242	ホスファゼンG	10	205	不燃性	25.0	84.7	
	DME	40	84							
実施例8	PC	50	242	ホスファゼンH	10	232	不燃性	24.8	80.1	
	DME	40	84							
実施例9	PC	60	242	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.8	85.0	
	DME	30	84							
実施例10	PC	60	242	ホスファゼンB	10	115	不燃性	26.4	86.2	
	DME	30	84							
実施例11	PC	60	242	ホスファゼンC	10	150	不燃性	26.4	84.7	
	DME	30	84							
実施例12	GBL	90	204	ホスファゼンE	10	147	不燃性	26.4	84.2	
	GBL	90	204	ホスファゼンF	10	178				
実施例13	GBL	90	204	ホスファゼンG	10	205	不燃性	28.4	80.8	
	GBL	90	204							
比較例1	PC	50	242				可燃性	17.5	72.0	
	DME	50	84							
比較例2	PC	60	242				可燃性	18.1	68.4	
	DME	40	84							
比較例3	GBL	100	204				可燃性	18.4	71.5	

[0055] 表2から明らかなように、実施例の非水電解液は、限界酸素指数が高く、安全性に優れ、実施例の非水電解液1次電池は、優れた低温特性を有することが分る。

[0056] <2次電池用非水電解液の作製>

次に、表3に示す配合の混合溶液(非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物とからなる)を作製し、該混合溶液に $\text{LiPF}_6$ (支持塩)を1mol/L(M)の濃度で溶解させて非水電解液を調製した。得られた非水電解液の安全性及び限界酸素指数を上記の方



法で測定・評価した。結果を表3に示す。

[0057] <非水電解液2次電池の作製>

次に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (正極活物質) 94質量部に対して、アセチレンブラック(導電剤) 3質量部と、ポリフッ化ビニリデン(結着剤) 3質量部とを添加し、有機溶媒(酢酸エチルとエタノールとの50/50質量%混合溶媒)で混練した後、該混練物を厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔(集電体)にドクターブレードで塗工し、更に熱風乾燥( $100\sim 120^\circ\text{C}$ )して、厚さ $80\mu\text{m}$ の正極シートを作製した。得られた正極シートに、厚さ $25\mu\text{m}$ のセパレーター(微孔性フィルム:ポリプロピレン製)を介して、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。該円筒型電極に、上記電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池(非水電解液2次電池)を作製した。得られた電池のサイクル特性及び低温特性を下記の方法で試験した。結果を表3に示す。

[0058] (4) 非水電解液2次電池のサイクル特性

$60^\circ\text{C}$ の環境下で、上限電圧4.3V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、100サイクルまで充放電を繰り返し、初期における放電容量と100サイクル後の放電容量とから、下記の式:

$$\text{容量残存率} S = 100 \text{サイクル後の放電容量} / \text{初期放電容量} \times 100 (\%)$$

に従って容量残存率Sを算出し、電池のサイクル特性の指標とした。

[0059] (5) 非水電解液2次電池の低温特性

$20^\circ\text{C}$ と $-10^\circ\text{C}$ の環境下のそれぞれで、上限電圧4.3V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件(ただし充電は $20^\circ\text{C}$ )で、100サイクルまで充放電を繰り返し、100サイクル後の放電容量を測定した。 $20^\circ\text{C}$ における100サイクル後の放電容量と、 $-10^\circ\text{C}$ における100サイクル後の放電容量とから、下記の式:

$$\text{容量残存率} L = \text{放電容量}(-10^\circ\text{C}) / \text{放電容量}(20^\circ\text{C}) \times 100 (\%)$$

に従って容量残存率Lを算出し、電池の低温特性の指標とした。

[0060] なお、表3中、ECはエチレンカーボネート(沸点 $238^\circ\text{C}$ )を、DECはジエチルカーボネート(沸点 $127^\circ\text{C}$ )を、DMCはジメチルカーボネート(沸点 $90^\circ\text{C}$ )を、PCはプロピレンカーボネート(沸点 $242^\circ\text{C}$ )を、EMCはエチルメチルカーボネート(沸点 $108^\circ\text{C}$ )を、

MFはメチルフォルメート(沸点32℃)を示す。また、ホスファゼンA-Hは、上記の通りである。

[0061]

表3

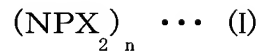
	非プロトン性有機溶媒			ホスファゼン化合物(添加剤)			電解液の 安全性	電解液の限界 酸素指数 (体積%)	サイクル特性 容量残存率S (%)	低温特性 容量残存率L (%)
	溶媒種	配合量 (体積%)	沸点 (℃)	種類	配合量 (体積%)	沸点 (℃)				
実施例15	EC	50	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.8	95	72
	DEC	40	127							
実施例16	EC	20	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.8	97	73
	DMC	70	90							
実施例17	EC	50	238	ホスファゼンB	10	115	不燃性	26.4	95	72
	DEC	40	127							
実施例18	EC	20	238	ホスファゼンB	10	115	不燃性	26.3	97	73
	DMC	70	90							
実施例19	EC	50	238	ホスファゼンB	6	115	不燃性	28.4	95	72
	DEC	40	127	ホスファゼンG	4	205				
実施例20	EC	20	238	ホスファゼンB	8	115	不燃性	28.2	97	73
	DMC	70	90	ホスファゼンH	2	232				
実施例21	EC	20	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	27.2	97	75
	PC	20	242							
実施例22	DMC	50	90				不燃性	26.8	96	75
	EC	20	238	ホスファゼンC	10	150				
実施例23	EMC	70	108				不燃性	27.0	96	75
	EC	20	238	ホスファゼンD	10	117				
実施例24	EMC	70	108				不燃性	25.8	95	74
	EC	40	238	ホスファゼンA	10	82				
実施例25	MF	50	32				不燃性	26.0	96	74
	EC	20	238	ホスファゼンE	10	147				
実施例26	DMC	70	90				不燃性	26.0	95	78
	EC	20	238	ホスファゼンF	10	178				
比較例4	EMC	70	108				可燃性	16.9	86	51
	EC	50	238							
比較例5	DEC	50	127				可燃性	18.2	56	57
	EC	20	238							
比較例6	PC	20	242				可燃性	16.9	80	52
	DMC	60	90							
比較例6	EC	30	238				可燃性	16.9	80	52
	EMC	70	108							

[0062] 表3から明らかなように、実施例の非水電解液は、限界酸素指数が高く、安全性に優れ、実施例の非水電解液2次電池は、十分なサイクル特性を有しつつ、優れた低

温特性を有することが分る。

## 請求の範囲

- [1] 下記式(I):



(式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、nは3ー15の整数である)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなる電池の非水電解液用添加剤。

- [2] 前記ホスファゼン化合物がフッ素と塩素とを含むことを特徴とする請求項1に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [3] 前記式(I)中のXがそれぞれ独立してフッ素又は塩素であることを特徴とする請求項2に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [4] 前記式(I)中のnが3ー5であることを特徴とする請求項1に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [5] 前記式(I)中のnが3で、6つのXのうち1ー3つが塩素で残りがフッ素であることを特徴とする請求項3又は4に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [6] 前記式(I)中のnが4で、8つのXのうち1ー5つが塩素で残りがフッ素であることを特徴とする請求項3又は4に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [7] 前記ホスファゼン化合物が分子中に2つ以上の塩素原子を含み、各塩素原子がそれぞれ異なるリン原子に結合していることを特徴とする請求項5又は6に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [8] 前記ホスファゼン化合物の凝固点が-5℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の電池の非水電解液用添加剤。
- [9] 請求項1ー8のいずれかに記載の電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする電池用非水電解液。
- [10] 前記非プロトン性有機溶媒と前記電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下であることを特徴とする請求項9に記載の電池用非水電解液。
- [11] 請求項9又は10に記載の電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003473

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-77532 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claims 1, 2 (Family: none)	1-11
A	JP 5-74467 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 26 March, 1993 (26.03.93), Claim 1 (Family: none)	1-11
E,A	JP 2005-116424 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 August, 2005 (01.08.05)

Date of mailing of the international search report

23 August, 2005 (23.08.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2005-116306 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 6/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-77532 A (三洋電機株式会社) 2003.03.14, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-74467 A (昭和電工株式会社) 1993.03.26, 請求項1 (ファミリーなし)	1-11
E, A	JP 2005-116424 A (日本電池株式会社) 2005.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.2005

国際調査報告の発送日

23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

結城 佐織

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP 2005-116306 A (日本電池株式会社) 2005.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-11